

Синтез стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях в газовой стекловаренной печи при температуре 1500°C с выдержкой 1 ч.

Формование стекол производилось путем отливки в виде плоскопараллельных пластин и штабиков. Отжиг проводился в электрической муфельной печи при температуре 580 °С.

Все стекла хорошо проварились и осветлились. Цвет стекол при увеличении ZnO изменялся от желтого к фиолетовому, что, по-видимому, связано с переходом титана из степени окисления Ti^{4+} в Ti^{3+} .

В результате изучения кристаллизационной способности опытных стекол выявлено, что в интервале температур 700–1100 °С они кристаллизуются в объеме. Стекла с повышенным содержанием Li_2O деформировались при кристаллизации в интервале температур 1000–1100 °С.

Исследование ТКЛР опытных стекол, позволило установить, что его значения изменяются в пределах $57\text{--}90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Замена SiO_2 на ZnO не оказывала существенного значения на изменение величины ТКЛР. В то время как увеличение содержания Li_2O , компонента понижающего степень полимеризации кремнекислородного каркаса стекла, приводило к повышению ТКЛР опытных стекол.

Для получения ситаллов была проведена термообработка опытных стекол по двухступенчатому режиму: подъем температуры до 650°C (выдержка 30 минут) для формирования центров кристаллизации; подъем температуры до 1050°C (выдержка 1 ч) с целью обеспечения роста основных кристаллических фаз; инерционное охлаждение в печи.

При исследовании теплового расширения закристаллизованных были определены значения ТКЛР закристаллизованных стекол, которые изменялись в пределах от $9,6$ до $16,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Исходя из полученных данных видно, что ситаллы обладают более низкими значениями ТКЛР, чем у исходных стекол, очевидно это связано с формированием при кристаллизации β -сподумена и β -эвкрипитита, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

На основе анализа совокупности данных полученных по изучению кристаллизационных технологических и физико-химических свойств был выбран оптимальный состав стекла для получения ситалла с высокой термостойкостью.

Таким образом, были разработаны составы для получения ситаллов в системе $Li_2O\text{--}ZnO\text{--}Al_2O_3\text{--}TiO_2\text{--}SiO_2$, характеризующиеся низкими значениями ТКЛР ($9,6\text{--}16,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

УДК: 678.652.029.5

Пути снижения токсичности продукции на основе карбаминоформальдегидных смол

Студентка к. 5 гр. 4 ф-та ТОВ Орличеня Н. Г.

Научный руководитель – Крутько Э.Т.

Белорусский государственный технологический университет

г. Минск

Карбаминоформальдегидные смолы получают путём поликонденсации карбамида с формальдегидом. Технология получения смол такого класса состоит, как правило, из трех стадий: щелочная конденсация, кислая конденсация, стадия сушки. После смолу охлаждают и проводят ее модификацию, направленную на улучшение ее физико-механических свойств. Синтез проводят в аппарате с перемешивающим устройством, снабженным рубашкой.

Карбаминоформальдегидные смолы нашли широкое распространение в различных сферах производства и строительства. Они применяются при производстве карбамидно-формальдегидного пенопласта, древесностружечных и древесноволокнистых плит, фанеры, специальных влагопрочных сортов бумаги и картона.

Но, не смотря на ряд присущих карбаминоформальдегидным смолам положительных технологических, эксплуатационных и экономических факторов, они имеют существенный недостаток - токсичность, обусловленная выделением свободного формальдегида. Карбаминоформальдегидные смолы химически нестабильны. Они могут выделять как формальдегид, который не прореагировал и остался в смоле, так и формальдегид, непосредственно выделившийся при гидролитическом разложении смолы.

Формальдегид — мощный раздражитель глаз, верхних дыхательных путей и кожи. Он также оказывает влияние на центральную нервную систему, вызывая головные боли, усталость и депрессию.

Рост беспокойства относительно потенциальной возможности вредного воздействия формальдегида при эксплуатации и производстве продукции на основе карбаминоформальдегидных смол привел к увеличению требований по улучшению их токсических свойств. Поэтому исследования в направлении снижения выделения формальдегида являются целесообразными и необходимыми.

В настоящий момент определилось несколько направлений решения проблемы токсичности карбаминоформальдегидных смол:

1. Минимизация содержания свободного формальдегида в используемых карбамидоформальдегидных смолах. Синтез маломольных смол обеспечивает сокращение содержания свободного формальдегида и снижает его эмиссию из готовой продукции.

2. Достичь снижения токсичности возможно при помощи наполнителей, выступающих в качестве сорбентов (алюмосиликаты) и акцепторов (крахмалосодержащие добавки) по отношению к CH_2O . Однако, некоторые из акцепторов имеют высокую стоимость, что увеличивает себестоимость целевой продукции.

Таким образом, анализ научной и патентной литературы по этому вопросу показал, что наиболее перспективными являются акцепторы и сорбенты формальдегида. Они не только прочно связывают формальдегид, но и часто выступают в качестве модификатора. Для снижения выделения формальдегида перспективным является использование нескольких веществ одновременно. Это позволяет добиться значительного снижения эмиссии формальдегида. Целесообразны дальнейшие исследования в этом направлении, так как требования к выделению формальдегида увеличиваются.

УДК 666.01

Кинетика взаимодействия электродных стекол со фторсодержащими средами

Студентка 5 курса 8 гр. Буйденкова О.А.

Научный руководитель – Бобкова Н.М.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Разработка электродных стекол, устойчивых к фторсодержащим средам для изготовления рабочей (активной) части стеклянного электрода, является актуальной задачей при производстве рН метрических приборов на ПРУП «Гомельский завод измерительных приборов». В настоящее время такие электроды поставляются из стран Европы и СНГ.

Фторсодержащие среды, в частности растворы фтористоводородной кислоты, проявляют себя по отношению к силикатным стеклам как агрессивные реагенты, способные разрушать основную структурную сетку стекла. На таком их свойстве основан технологический процесс матирования или травления стекла растворами HF или фторидов с целью создания матовой или полуматовой поверхности, рассеивающей свет. Поэтому разработка составов стекол с повышенной устойчивостью к фторсодержащим средам на основе силикатных систем является сложной задачей и требует введение компонентов, способствующих повышению устойчивости стекол к фторидам. В качестве таких компонентов, на основании данных литературы выбраны ZrO_2 , P_2O_5 и F⁻ ион. Оксид циркония является уникальным компонентом, повышающим химическую устойчивость стекол, как к щелочным средам, так и кислотным [1]. Однако, введение ZrO_2 в составы стекол способствует повышению температуры синтеза стекол, вязкости и в ряде случаев приводит к потере прозрачности, вследствие ограниченной растворимости в силикатном расплаве. Кроме того, введение ZrO_2 свыше 2 мол.% приводит к ухудшению электродных характеристик стекол. Введение P_2O_5 способствует повышению устойчивости стекол к фторсодержащим средам [2]. Но содержание P_2O_5 в силикатных стеклах также ограничено из-за глушения последних вследствие ликвационных явлений и их структурной неоднородности. Интерес представляют фторсодержащие соединения – фториды щелочных и щелочноземельных металлов, введение которых в силикатные стекла приводит к повышению устойчивости последних к растворам HF и фторидов [3]. Положительный эффект от добавления галогена проявляется уже на стадии синтеза – улучшаются выработочные характеристики стекла. Замещение части кислорода в структурной сетке стекла эквивалентным количеством фтора приводит к получению анионной составляющей смешенного типа. Но в общем случае влияние фторидов неоднозначно. Фтор способствует увеличению химической устойчивости малостойких стекол и наоборот снижает ее при введении в химически стойкие стекла. Введение фторидов в силикатные стекла ограничено 4–5 мас.%, так как при большей концентрации приводит к глушению стекол за счет ограниченной растворимости фторидов в силикатном расплаве и выделению из расплава фторидов и силикофторидов в кристаллическом состоянии.

Составы электродных стекол синтезированы на основе $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$ (Cs_2O) системы, в которую вводились ZrO_2 , P_2O_5 и F в количестве от 0 до 5 мол.% в переменном соотношении. Синтез стекол осуществлялся в корундизовых тиглях при 1300 °С в газопламенной печи с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Для измерения значений кислотоустойчивости стекол к фторсодержащим средам готовились штабики в соответствии с требованиями применяемых методик.

При изучении поведения экспериментальных стекол в растворе HF с концентрацией 1000 мг/л установлено, что линейная зависимость потерь массы стекла от времени выдержки наблюдается при выдержке в растворе только в течение первых 7 суток (168 часов). Как видно из приведенных зависимостей на рисунке при выдержке в растворе HF наблюдается пропорциональный рост потери массы от времени выдержки, что согласуется с закономерностями поведения силикатных стекол в растворах реагентов II группы, к которым